

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-151281

(43)Date of publication of application : 31.05.1994

(51)Int.Cl.

H01L 21/027
// G21K 5/02

(21)Application number : 04-295457

(71)Applicant : NIKON CORP

(22)Date of filing : 05.11.1992

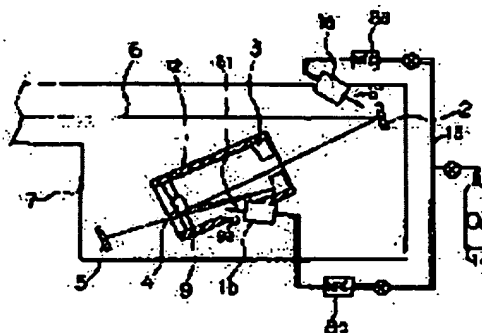
(72)Inventor : MURAKAMI KATSUHIKO

(54) X-RAY ALIGNER

(57)Abstract:

PURPOSE: To prevent carbon from being deposited on the surface of an optical element in an X-ray exposure device so as to enhance the exposure device in throughput and resolution.

CONSTITUTION: An X-ray exposure device is equipped with an X-ray optical system which is composed of a mask 2 where a prescribed pattern is formed and an optical element 12 and irradiates the mask 2 with X-rays 6 and a vacuum chamber 7 where the X-ray optical system is housed in a vacuum, wherein a means which prevents carbon from being deposited, at least, on the one sides of the optical element 12 and the mask 2 is provided.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 26.08.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3077422

[Date of registration] 16.06.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

produces it. This becomes the cause of degrading remarkably the image of the pattern imprinted by the resist.

[0008] As an approach of solving these problems, the method of spraying the oxygen (O₂) gas of 10-3Torr extent on said optical element during exposure was proposed (9 J. Vac.Sci.Technol.B 1991p 3193). According to this approach, the carbonaceous amount of deposits can be held down to about [conventional] 1/10, but if the oxygen gas of such a high pressure is introduced in a vacuum housing during exposure, the rate of the X-ray absorbed by this gas will become large. Therefore, even if it uses this approach, the reinforcement of the X-ray which reaches a wafer will fall, and the sharp fall of the throughput of an aligner will be caused. During exposure, when having not carried out a stop and exposure for installation of oxygen gas, spraying oxygen gas was also considered, but this carbon was not able to be removed even if it sprayed oxygen gas on the carbon which already deposited on the surface of the optical element.

[0009] This invention aims at solving such a problem.

[0010]

[Means for Solving the Problem] For the above-mentioned purpose, in invention (henceforth the 1st invention) according to claim 1 In the X-ray aligner which has the X-ray optics system which consists of the mask and optical element in which the desired pattern was formed, irradiates an X-ray at this mask, and projects said pattern on a wafer, and the vacuum housing which holds this X-ray optics system throughout [vacuum sky] A means to irradiate the ion beam of oxygen was formed in at least one field of said optical element and the front face of a mask.

[0011] Moreover, in invention (henceforth the 2nd invention) according to claim 2, it consisted of the mask and optical element in which the desired pattern was formed, and a means to irradiate ozone was formed in at least one field of said optical element and the front face of a mask in the X-ray aligner which has the X-ray optics system which irradiates an X-ray at this mask and projects said pattern on a wafer, and the vacuum housing which holds this X-ray optics system throughout [vacuum sky].

[0012] furthermore, in invention (henceforth the 3rd invention) according to claim 3 In the X-ray aligner which consists of a vacuum housing which holds the X-ray optics system which has the mask and optical element in which the desired pattern was formed, irradiates an X-ray at this mask, and projects said pattern on a wafer, and this X-ray optics system throughout [vacuum sky] A heating means to heat at least one optical element front face and mask front face which constitute said X-ray optics system was established.

[0013] Further again in invention (henceforth the 4th invention) according to claim 4 In the X-ray aligner which has the X-ray optics system which consists of the mask and optical element in which the desired pattern was formed, irradiates an X-ray at this mask, and projects said pattern on a wafer, and the vacuum housing which holds this X-ray optics system throughout [vacuum sky] It was made to perform processing make it hard to adhere carbon to at least one field of said optical element and the front face of a mask.

[0014]

[Function] The organic compound adhering to an optical element or the front face (adsorption) of a mask is decomposed by the energy of the irradiated X-ray, and, thereby, atom-like carbon deposits. Since it will become carbon dioxide gas, such as CO, and the carbon of the shape of this atom will be evaporated if it reacts with oxygen, it is removed from said component front face. However, since oxygen gas (O₂) was comparatively stable, it could not react easily with carbon, and it needed to be supplied in large quantities to make carbon dioxide gas form. Moreover, with the carbon which has already deposited, since it does not react, if it does not introduce in a vacuum housing during exposure, adhesion of carbon cannot be prevented.

[0015] On the other hand, the ozone gas (O₃) which is a kind of the radical of an oxygen ion beam (O⁺) or oxygen used by said 1st and 2nd invention is possible also for removing very much the carbon which reactivity with carbon was high and already deposited in activity. Therefore, if these oxygen ion beam and ozone gas are irradiated on an optical element or the front face of a mask, it is possible to prevent a deposit of carbon efficiently with a small exposure (for a pressure to be 10-5 - 10-4Torr extent). Consequently, even if it introduces these beams and gas in a vacuum housing, the rate of a fall of the X-ray intensity produced by an X-ray being absorbed can be held down to extent which does not pose a problem.

[0016] By the way, generally the condensation coefficient or sticking probability of adsorption of a molecule on the front face of a body becomes so low that temperature is high. If the residence time tau of the molecule adhering to a body front face (adsorption) sets activation energy for being desorbed from the temperature on the front face of a body to Ed from T and a front face and a Boltzmann's constant is set to k, it can be expressed like a bottom type.

[0017]

[Equation 1]

$$\tau = \tau_0 \exp (E_d / k T)$$

[0018] Therefore, the residence time tau of the adhering molecule will become small, and this molecule will evaporate from a front face in short time amount, so that the temperature T on the front face of a body is high. Then, in said 3rd invention, adhesion of the organic compound which is the principal component of the gas emitted from the resist was prevented by heating an optical element and the front face of a mask beforehand. Thereby, adhesion of the compound on an optical element or the front face of a mask can be reduced sharply, and a deposit of carbon can also be prevented. In this case, although the antisticking effectiveness of an organic compound also becomes high so that the heating temperature of an optical element or a mask is high, on the occasion of operation, that temperature is set up in consideration of the thermal resistance of an optical element or a mask. For example, when the pattern of a transparency mold mask is formed with membranes, such as silicon nitride (SiN), and the X-ray absorption object of refractory metals, such as a tantalum (Ta) and a tungsten (W), which formed membranes on this, this mask can be heated to about 1000 degrees C. By the reflective mold mask which used multilayers, or the multilayers mirror, heat-resistant temperature changes with ingredients which constitute multilayers. When the multilayers of the combination of Mo and Si with comparatively low thermal resistance are used, heating temperature is restricted to 200 ** extent, but when the multilayers which combined Mo and C are used, it can heat to 500 ** extent.

[0019] In said 4th invention, since surface treatment which makes surface free energy of an optical element low has been performed to the optical element or the front face of a mask, a deposit of carbon can be prevented. For example, if the thin coat of fluorine system plastics is formed in an optical element or the front face of a mask, the surface free energy of a component or a mask will become low, and other matter will stop being able to adhere easily. Consequently, adhesion of an organic compound or this compound can prevent adhesion of the carbon generated by decomposing. As said fluorine system plastics, the Pori polytetrafluoroethylene, poly KURORU trifluoro ethylene, polyvinylidene fluoride, and vinyl fluoride, Teflon (copolymer of tetrafluoroethylene and a FEKISA Fluor propylene), etc. can be used, for example. These fluorines system plastics can be formed with vacuum deposition. The thickness of covering of fluorine system plastics is good at several 10 - number 100 ** extent.

[0020] A deposit of the carbon to the optical element which constitutes the optical system of an aligner, or the front face of a mask can be effectively prevented by combining some any one of the above 1st - the 4th invention, or of them. In addition, it is necessary to not necessarily take such measures against no optical elements of the optical system which constitutes an aligner. Usually, sufficient effectiveness can be acquired if the X-ray intensity irradiated by per unit area carries out only to the mirror which a large optical element, i.e., the optical element of the upstream (side near the light source) of optical system, and the flux of light are thinly extracted, and carries out incidence especially.

[0021]

[Example 1] Drawing 1 is the outline block diagram showing one example of said 1st invention, and shows the principal part of the X-ray aligner of the contraction projection mold using a reflective mold mask. The X-ray aligner of this example consists of vacuum housings 7 which contain the wafer stage (not shown) and each [these] requirement for a configuration for laying the illumination-light study system (not shown) which chooses only the X-ray of predetermined wavelength (this example near 130Å) from the X-ray which carried out outgoing radiation of the X line source, the reflective mold mask 2, the Schwartz SHIRUDO mirror 12 which constitutes a reduced-projection-exposure system (image formation optical system), and a wafer 5. In order to maintain the path of an X-ray to a predetermined degree of vacuum, exhaust air means (not shown), such as an ion pump, are formed in the vacuum housing 7.

[0022] The Schwartz SHIRUDO mirror 12 used as said contraction projection optics consists of two mirrors of a lens-barrel 9, the convex mirror 4 installed in the interior, and a concave mirror 3. Multilayers are formed in the reflector of each [these] mirror the shape of a convex, and in the shape of a concave surface, respectively. The multilayers of the combination of Mo/Si were used for the multilayers prepared as the reflective section of the multilayers used with the convex mirror 4 and the concave mirror 3, and the reflective mold mask 2.

[0023] In the X-ray aligner of such a configuration, the wavelength near 130 Å is chosen by passing along an illumination-light study system, and incidence of X-ray 6 which carried out outgoing radiation from X line source is carried out to the reflective mold mask 2. The beam of light 6 reflected with the mask 2 carries out image formation of the contraction image of the pattern formed at the mask 2 on the wafer 5 which applied the PMMA resist, after reflecting by a unit of 1 time, respectively with the convex mirror 4 and concave mirror 3 which constitute the Schwartz SHIRUDO mirror 12. In addition, this Schwartz SHIRUDO mirror 12 is arranged in the condition of having inclined for a while to the direction of incidence of X-ray 6 so that X-ray 6 which passes the Schwartz SHIRUDO mirror 12 may not be interrupted by the convex mirror 4.

[0024] The X-ray aligner of this example is constituted so that the oxygen ion beam 61 can be irradiated again at the reflective mold mask 2 which is a part of optical element and the convex mirror 4 of the Schwartz SHIRUDO mirror 12 which constitute the optical system. And it has the ion source 1, the flowmeter 8, the gas supply line 13, and the source 14 of gas supply as a means for it. Ion source 1a irradiates an ion beam at the surface section of the reflective mold mask 2, and it is installed in the wall surface of a container 7 through the flange so that the sealing condition of the vacuum housing 7 interior can be maintained. Ion source 1b irradiates an ion beam at the surface section of a convex mirror 4, and is attached in opening 9a prepared in the lens-barrel 9 of the Schwartz SHIRUDO mirror 12. In addition, on the occasion of installation of both the ion sources 1a and 1b, the attaching position is suitably set up so that X-ray 6 may not be interrupted. It is ECR, although the ion gun of the Kauffmann mold generally used was used as the ion source 1 when obtaining an ion beam. Other ion guns, such as a mold, may be used. These ion guns consist of ionizing a gas (it setting to this example and being oxygen gas), and accelerating this ion by electric field, a magnetic field, etc. so that beam-like ion can be irradiated towards desired. The oxygen gas (O₂) supplied from the source 14 of gas supply is introduced into each ion sources 1a and 1b through Flowmeters 8a and 8b through a gas supply line 13, respectively. Since the amount of the oxygen ion beam (O⁺) 61 which carries out outgoing radiation from the ion sources 1a and 1b is decided by gas pressure introduced into the ion source, the oxygen ion beam 61 of the specified quantity is irradiated by the reflective mold mask 2 and the convex mirror 4 by controlling a flow meter 8. Moreover, the acceleration voltage of the oxygen ion beam 61 can be adjusted by controlling the electrical potential difference given to the electrode (grid) for pulling out the ion prepared in said Kauffmann mold ion gun. As for this acceleration voltage, it is desirable to set it as extent (several 100eV following, preferably several 10eV or less) to which the irradiated ion affects neither an optical element nor a mask. In addition, in this example, the ion beam is not irradiated at a concave mirror 3. Since reflection of X-ray 6 which carries out incidence of this reason to a concave mirror 3 is carried out twice (the reflective mold mask 2 and convex mirror 4) and it is already decreased to some extent by multilayers, reinforcement is falling. And since the concave mirror 3 is installed in the part into which the flux of light of X-ray 6 spreads, the X-ray intensity per unit area is because a deposit of carbon is not so remarkable in a low thing compared with other optical elements (the reflective mold mask 2 and convex-mirror 4 grade) more.

[0025] In the X-ray aligner of this example, the oxygen gas of 2scmm(s) was introduced into each ion sources 1a and 1b through Flowmeters 8a and 8b, according to the drive power source of said ion source 1, 500 V and the 10mA oxygen ion beam 61 were pulled out, and the oxygen ion beam 61 was irradiated on the front face of the reflective mold mask 2 and a convex mirror 4, respectively. Thereby, in the vacuum housing 7, said oxygen ion and the oxygen gas which was not ionized were introduced. The pressure in the vacuum housing 7 at this time was abbreviation 5x10⁻⁵Torr.

[0026] Under such an environment, the wafer 5 which applied the resist was laid in said wafer stage, exposure by the X-ray was performed, and the dose (X-ray intensity per unit area) of the X-ray which reached the wafer 5 (resist) was measured. Consequently, the proper dose required for exposure was obtained by the same exposure time as the case where it exposes in the vacuum of the pressure of 2x10⁻⁶Torr without irradiating an oxygen ion beam, and absorption of the X-ray by oxygen ion and the oxygen which was not ionized was small to extent which can be disregarded.

[0027] Moreover, when exposure to the resist by the X-ray was performed 1000 times, always irradiating the oxygen ion beam 61 at the reflective mold mask 2 and a convex mirror 4, the dose of a proper X-ray was obtained by the exposure time same to the last, and the strength reduction of the X-ray which reaches a resist was not accepted. When a resist is exposed without irradiating an oxygen ion beam for a comparison, if about ten exposure is performed, by the same exposure time, a proper dose will no longer be obtained. And in order to obtain a proper dose after exposing 50 times, the exposure time needed to be extended to about 2 times at the time of exposure initiation. Moreover, the resolution of the exposed pattern also declined. In this condition, the X-ray irradiated only the oxygen ion beam 61 for 10 minutes by the ion source 1 at the reflective mold mask 2 and the convex mirror 4, without irradiating. And when the X-ray was irradiated again and the resist was exposed, a proper dose came to be obtained by the first exposure time. Moreover, it recovered to the condition which also begins the resolution of a resist. It turns out that the carbon which deposited on the surface of the optical element (the reflective mold mask 2 and convex mirror 4) was removed, and it recovered from this result in the original condition by the exposure of an oxygen

ion beam.

[0028]

[Example 2] Drawing 2 is the outline block diagram showing other examples of said 1st invention, and shows the principal part of the X-ray aligner of the contraction projection mold using a transparency mold mask. In drawing 2, the same sign is attached about the requirements for a configuration which have the same function as drawing 1, and the explanation is omitted suitably.

[0029] The X-ray aligner of this example has the composition of having used the transparency mold mask instead of the reflective mold mask in the X-ray aligner of an example 1. The beam of light 6 which penetrated the transparency mold mask 22 carries out image formation of the contraction image of the pattern formed at the mask 22 on the wafer 5 which applied the PMMA resist, after reflecting by a unit of 1 time, respectively with the convex mirror 4 and concave mirror 3 which constitute the Schwartz SHIRUDO mirror 12.

[0030] It constitutes from an X-ray aligner of this example so that the oxygen ion beam 62 can be irradiated at the transparency mold mask 22 and the convex mirror 4 of the Schwartz SHIRUDO mirror 12. And it has the ion source 1, the flowmeter 8, the gas supply line 13, and the source 14 of gas supply as a means for it. Ion source 1a irradiates an ion beam at the surface section of the transparency mold mask 22, and it is installed in the wall surface of a container 7 through the flange so that the sealing condition of the vacuum housing 7 interior can be maintained. Ion source 1b irradiates an ion beam at the surface section of a convex mirror 4, and is attached in opening 9a prepared in the lens-barrel 9 of the Schwartz SHIRUDO mirror 12. In addition, on the occasion of installation of both the ion sources 1a and 1b, the attaching position is suitably set up so that X-ray 6 may not be interrupted. Moreover, in this example, the ion beam is not irradiated for the same reason as an example 1 at a concave mirror 3.

[0031] In the X-ray aligner of this example, the oxygen gas of 2sccm(s) was introduced into each ion sources 21a and 21b through Flowmeters 8a and 8b, according to the drive power source of the ion source 21, the oxygen ion beam (200V and 10mA) 62 was pulled out, and the oxygen ion beam 62 was irradiated on the front face of the transparency mold mask 22 and a convex mirror 4, respectively. Thereby, in the vacuum housing 7, said oxygen ion and the oxygen gas which was not ionized were introduced. The pressure in the vacuum housing 7 at this time was abbreviation 5×10^{-5} Torr.

[0032] Under such an environment, the wafer 5 which applied the resist was laid in said wafer stage, exposure by the X-ray was performed, and the dose (X-ray intensity per unit area) of the X-ray which reached the wafer 5 (resist) was measured. Consequently, the proper dose required for exposure was obtained by the same exposure time as the case where it exposes in the vacuum of the pressure of 2×10^{-6} Torr without irradiating an oxygen ion beam, and absorption of the X-ray by oxygen ion and the oxygen which was not ionized was small to extent which can be disregarded.

[0033] Moreover, when exposure to the resist by the X-ray was performed 1000 times, always irradiating the oxygen ion beam 62 at the transparency mold mask 22 and a convex mirror 4, the dose of a proper X-ray was obtained by the exposure time same to the last, and the strength reduction of the X-ray which reaches a resist was not accepted. When a resist is exposed without irradiating an oxygen ion beam for a comparison, if about ten exposure is performed, by the same exposure time, a proper dose will no longer be obtained. And in order to obtain a proper dose after exposing 50 times, the exposure time needed to be extended to about 2 times at the time of exposure initiation. Moreover, the resolution of the exposed pattern also declined. In this condition, the X-ray irradiated only the oxygen ion beam 62 for 10 minutes by the ion source 1 at the transparency mold mask 22 and the convex mirror 4, without irradiating. And when the X-ray was irradiated again and the resist was exposed, a proper dose came to be obtained by the first exposure time. Moreover, it recovered to the condition which also begins the resolution of a resist. It turns out that the carbon which deposited on the surface of the optical element (the transparency mold mask 22 and convex mirror 4) was removed, and it recovered from this result in the original condition by the exposure of an oxygen ion beam.

[0034]

[Example 3] Drawing 3 is the outline block diagram showing one example of said 2nd invention. In drawing 3, the same sign is attached about the requirements for a configuration which have the same function as drawing 1, and the explanation is omitted suitably. Ozone gas (O₃) is used for the X-ray aligner of this example instead of the oxygen ion beam used in the example 1, and it constitutes it so that this ozone gas may be sprayed on the convex mirror 4 and concave mirror 3 of the reflective mold mask 2 and the Schwartz SHIRUDO mirror 12. And it has the ozone generator 10, the nozzle 11, the flowmeter 8, the gas supply line 13, and the source 14 of gas supply as a means for it. The ozone generator 10 generates ozone gas from the oxygen gas supplied from the source 14 of gas supply by approaches, such as photodissociation by high frequency discharge, direct current discharge, or ultraviolet rays. The generated ozone gas is sprayed [through a gas supply line 13] towards the reflective mold mask 2, a convex mirror 4, and a concave mirror 3 through each flowmeters 8a, 8b, and 8c from Nozzles 11a, 11b, and 11c, respectively.

[0035] 1st nozzle 11a which sprays ozone gas on the reflective mold mask 2 is installed in container 7 wall surface through the flange (not shown) so that the sealing condition of the vacuum housing 7 interior can be maintained. Moreover, the 2nd and 3rd nozzle 11b and 11c which sprays ozone gas on the convex mirror 4 and concave mirror 3 of the Schwartz SHIRUDO mirror 12 is attached in opening prepared in the lens-barrel 9 of the Schwartz SHIRUDO mirror 12, respectively. The pressure of the ozone gas introduced in a vacuum housing 7 from each nozzle 11 is controllable by adjusting the flowmeter 8 formed corresponding to each nozzle 11. In addition, on the occasion of installation of each nozzle 11, the attaching position is suitably set up so that X-ray 6 may not be interrupted.

[0036] In the X-ray aligner of the above configurations, the ozone gas 63 of 2sccm(s) was sprayed on the convex mirror 4 and concave mirror 3 of the reflective mold mask 2 and the Schwartz SHIRUDO mirror 12 from Nozzles 11a, 11b, and 11c, respectively. The pressure in the vacuum housing 7 at this time was abbreviation 6×10^{-5} Torr. Under such an environment, the wafer 5 which applied the resist was laid in said wafer stage, exposure by the X-ray was performed, and the dose (X-ray intensity per unit area) of the X-ray which reached the wafer 5 (resist) was measured. Consequently, absorption of the X-ray by the oxygen which the proper dose required for exposure was obtained by the same exposure time as the case where it exposes in the vacuum of the pressure of 2×10^{-6} Torr without spraying ozone gas, and was not dissociated with ozone gas 63 and the ozone generator 10 was small to extent which can be disregarded.

[0037] Moreover, when exposure to the resist by the X-ray was performed 1000 times, always irradiating ozone gas 63 at the reflective mold mask 2, a convex mirror 4, and a concave mirror 3, the dose of a proper X-ray was obtained by the exposure time same to the last, and the strength reduction of the X-ray which reaches a resist was not accepted. When a resist is exposed without spraying ozone gas for a comparison, if about ten exposure is performed, by the same exposure time, a proper dose will no longer be obtained. And in order to obtain a proper dose after exposing 50 times, the exposure time needed to be extended to about 2 times at the time of exposure initiation. Moreover, the resolution of the exposed pattern also declined. In this condition, the X-ray sprayed only ozone gas 63 on the reflective mold mask 2, the convex mirror 4, and the concave mirror 3 for 10 minutes, without irradiating. And when the X-ray was irradiated again and the

resist was exposed, a proper dose came to be obtained by the first exposure time. Moreover, it recovered to the condition which also begins the resolution of a resist. It turns out that the carbon which deposited on the surface of the optical element (the reflective mold mask 2, a concave mirror 3, and convex mirror 4) was removed, and it recovered from this result in the original condition by the thing of ozone gas to spray.

[0038]

[Example 4] Drawing 4 is the outline block diagram showing one example of said 3rd invention. In drawing 4, the same sign is attached about the requirements for a configuration which have the same function as drawing 1, and the explanation is omitted suitably. The X-ray aligner of this example is Mo/C as the multilayers prepared in the convex mirror 44 which constitutes the Schwartz SHIRUDO mirror 12 used as said contraction projection optics, and the concave mirror 43, and multilayers prepared as the reflective section of the reflective mold mask 42. The multilayers of combination are used. Moreover, it has the infrared heater 31 which consists of a reflecting plate which turns to the reflective mold mask 42 or a convex mirror 44 the infrared radiation which carried out outgoing radiation, and is reflected from an infrared lamp and this lamp as a heating means to heat the reflective mold mask 42 and a convex mirror 44. Infrared heater 31b which heats a convex mirror 44 is installed so that infrared radiation 64 may be irradiated by the front face of a convex mirror 44 through opening 9a prepared in the lens-barrel 9 of the Schwartz SHIRUDO mirror 12. A thermocouple (not shown) can be attached in the reflective mold mask 42 and a convex mirror 44, and each temperature can be detected, and it can heat so that it may become desired temperature. In addition, on the occasion of installation of these infrared heater 31, a thermocouple, etc., the attaching position is suitably set up so that X-ray 6 may not be interrupted. Moreover, in this example, a means to heat a concave mirror 43 is not established for the same reason as an example 1.

[0039] In the X-ray aligner of the above configurations, infrared radiation 64 is irradiated at the infrared heater 31 at the reflective mold mask 42 and a convex mirror 44, and both are abbreviation. Exposure to the resist by the X-ray was performed 1000 times, heating so that it may become 500 degrees C. Consequently, change of resolution was not accepted, although it became longer about 5% than the time of being the exposure whose exposure time required in order to obtain the dose of an X-ray required for proper exposure is the 1st time after exposing 1000 times. On the other hand, in the exposure time same [when a resist is exposed without heating the reflective mold mask 42 and a convex mirror 44] after performing about ten exposure as the 1st time, the exposure time required in order to obtain a proper dose after no longer obtaining a proper dose and exposing 50 times became twice [about] the 1st time. Moreover, the resolution of a pattern also declined.

[0040] In addition, a heating means is not limited to the infrared heater 31 which consists of an infrared lamp, and even if it uses other heating means, it can acquire the same effectiveness.

[0041]

[Example 5] Drawing 5 is the partial outline sectional view of the optical element or mask which is installed in the X-ray aligner of said 4th invention and with which processing make it hard to adhere carbon to a front face has been performed. what uses such an optical element or a mask as the concave mirror 3 in equipment, the convex mirror 4, and the reflective mold mask 2 of drawing 1 - it is - glass or SiC etc. - several 10 formed on the substrate 43 which consists of ceramics, and this substrate 43 - 100 number It consists of multilayers 42 (the number of layers is omitted by a diagram) of a layer, and a PTFE (polytetrafluoroethylene) layer 41 formed on multilayers 42. In addition, when using it as a reflective mold mask, the absorber which consists of a tantalum on multilayers 42 is formed in the desired pattern configuration, and the PTFE layer 41 was formed on multilayers 42 and an absorber after that. In this case, although it is not necessary to limit especially the vertical relation of said absorption band and PTFE layer 41, it is more desirable to use the PTFE layer 41 as the maximum top face, in order to increase the adhesion between said absorber which forms a pattern, and multilayers 42. The PTFE layer 41 is a kind of fluorine system plastics, and surface free energy of this component or a mask can be made low by forming this on a component or a mask.

[0042] The optical element and mask with which these PTFE layer 41 was formed were installed as the concave mirror, convex mirror, and reflective mold mask of the Schwartz SHIRUDO mirror which constitutes an X-ray optics system, and exposure to the resist by the X-ray was performed 1000 times. Consequently, change of resolution was not accepted, although it became longer about 5% than the time of being the exposure whose exposure time required in order to obtain the dose of an X-ray required for proper exposure is the 1st time after exposing 1000 times. On the other hand, when the concave mirror, convex mirror, and reflective mold mask which have not prepared the PTFE layer were used, and also the same conditions are set up and a resist is exposed, after performing about ten exposure, by the same exposure time as the 1st time, a proper dose is no longer obtained. And the exposure time required in order to obtain a proper dose after exposing 50 times became twice [about] the 1st time. Moreover, the resolution of a pattern also declined.

[0043] In addition, in this example, the PTFE layer was formed in the optical element and the front face of a mask as surface treatment which prevents adhesion of carbon. However, surface treatment is not limited to this and may perform other effective processings.

[0044]

[Effect of the Invention] According to this invention, it can prevent a carbon coat or depositing as mentioned above on the optical element which constitutes an X-ray aligner, or a mask front face. Therefore, it becomes possible to prevent the decline in the reflection factor of a multilayers mirror and the fall of the contrast of a mask which are used as an optical element. Consequently, it becomes possible to maintain the high throughput over a long period of time, and high resolution in an X-ray aligner.

[0045] Moreover, it is possible it not only to prevent a deposit of a carbon coat, but to remove the carbon coat which already deposited in the case (claims 1 and 2) where an oxygen ion beam or ozone is sprayed. Furthermore, when it constitutes so that ozone may be sprayed, what is necessary is just to attach a thin nozzle in the vacuum housing in an aligner, and in case this equipment is constituted, there is an advantage that the degree of freedom of a design increases.

[0046] In addition, although each example explained the case where the Schwartz SHIRUDO mirror which becomes contraction projection optics from the spherical mirror of two sheets was used, this invention functions effectively also to optical system with still more number of sheets of a spherical mirror, or the optical system using an aspherical mirror.

[Translation done.]

• NOTICES •

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the outline block diagram showing ** and one example of invention according to claim 1, and the principal part of the X-ray aligner of the contraction projection mold using a reflective mold mask is shown.

[Drawing 2] It is the outline block diagram showing ** and one example of invention according to claim 1, and the principal part of the X-ray aligner of the contraction projection mold using a transparency mold mask is shown.

[Drawing 3] It is the outline block diagram showing ** and one example of invention according to claim 2, and the principal part of the X-ray aligner of the contraction projection mold using a reflective mold mask is shown.

[Drawing 4] It is the outline block diagram showing ** and one example of invention according to claim 3, and the principal part of the X-ray aligner of the contraction projection mold using a reflective mold mask is shown.

[Drawing 5] It is the partial outline sectional view of the optical element or mask which is installed in ** and an X-ray aligner according to claim 4 and with which processing make it hard to adhere carbon to a front face has been performed.

[Description of Notations in the Main Part]

- 1 Ion Source
- 2 Reflective Mold Mask
- 3 Concave Mirror
- 4 Convex Mirror
- 5 Wafer
- 6 X-ray
- 7 Vacuum Housing
- 8 Flowmeter
- 9 Lens-barrel
- 10 Ozone Generator
- 11 Nozzle
- 12 Schwartz SHIRUDO Mirror
- 14 Source of Gas Supply
- 22 Transparency Mold Mask
- 31 Infrared Heater
- 51 PTFE Layer
- 52 Multilayers
- 53 Substrate
- 61 Oxygen Ion Beam
- 63 Ozone Gas
- 64 Infrared Radiation

[Translation done.]

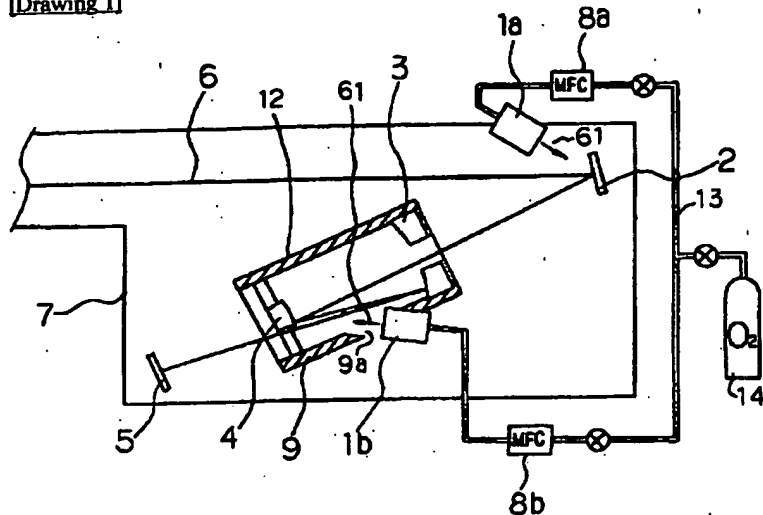
• NOTICES •

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

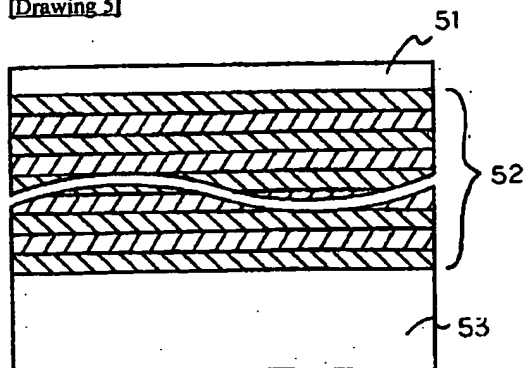
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

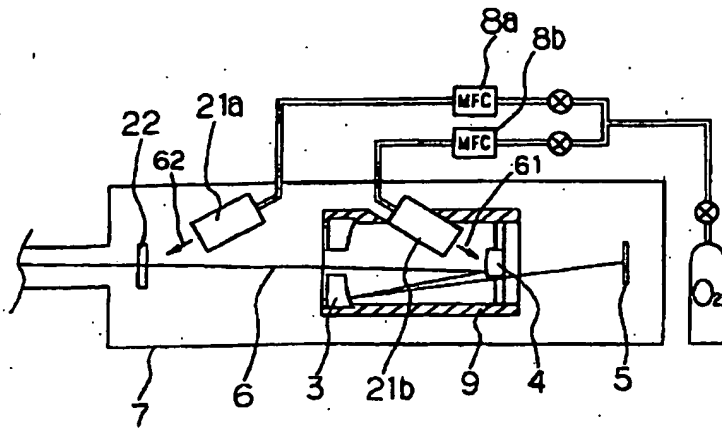
[Drawing 1]



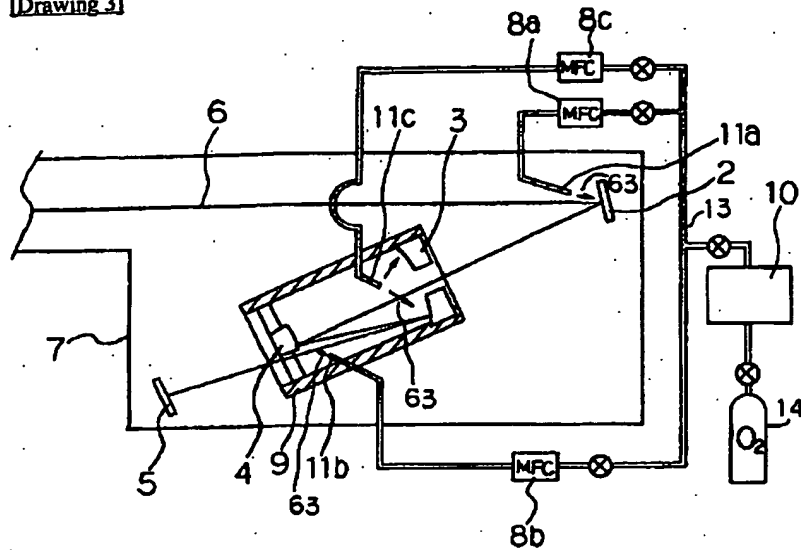
[Drawing 5]



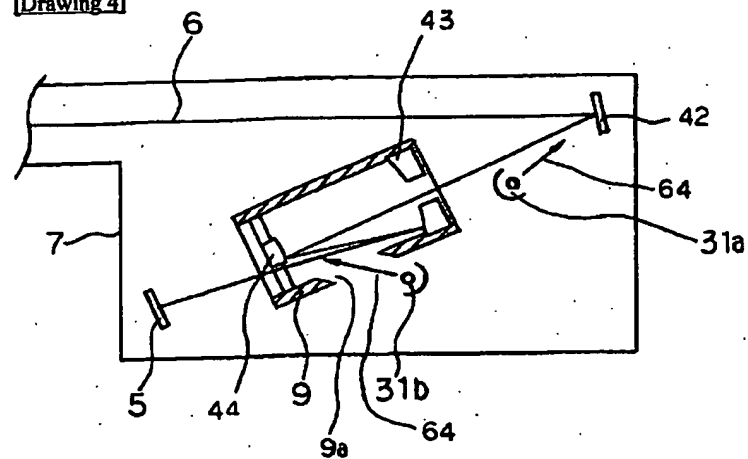
[Drawing 2]



[Drawing 3]



[Drawing 4]



[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-151281

(43)公開日 平成6年(1994)5月31日

(51)Int.Cl.⁵

H 0 1 L 21/027

// G 2 1 K 5/02

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

X 9215-2G

7352-4M

H 0 1 L 21/ 30

3 3 1 A

審査請求 未請求 請求項の数4(全 9 頁)

(21)出願番号

特願平4-295457

(22)出願日

平成4年(1992)11月5日

(71)出願人 000004112

株式会社ニコン

東京都千代田区丸の内3丁目2番3号

(72)発明者 村上 勝彦

東京都千代田区丸の内3丁目2番3号 株

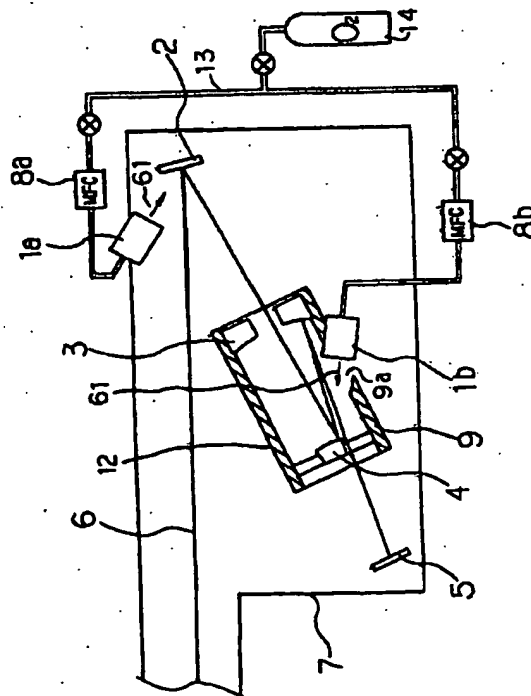
式会社ニコン内

(54)【発明の名称】 X線露光装置

(57)【要約】

【目的】 X線露光装置の光学素子表面への炭素析出を防止、該装置のスループットおよび解像力を向上させる。

【構成】 所望のパターンが形成されたマスク2および光学素子12からなり、該マスクにX線6を照射して前記パターンをウエハ5上に投影するX線光学系と、該X線光学系を真空中中に保持する真空容器7とを有するX線露光装置において、光学素子およびマスクの表面の少なくとも1つの面に対し、その面への炭素の析出を防止する手段1を設けた。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 所望のパターンが形成されたマスクおよび光学素子からなり、該マスクにX線を照射して前記パターンをウエハ上に投影するX線光学系と、

該X線光学系を真空空間中に保持する真空容器とを有するX線露光装置において、

前記光学素子およびマスクの表面の少なくとも1つの面に酸素のイオンビームを照射する手段を有することを特徴とするX線露光装置。

【請求項2】 所望のパターンが形成されたマスクおよび光学素子からなり、該マスクにX線を照射して前記パターンをウエハ上に投影するX線光学系と、

該X線光学系を真空空間中に保持する真空容器とを有するX線露光装置において、

前記光学素子およびマスクの表面の少なくとも1つの面にオゾンガスを吹き付ける手段を有することを特徴とするX線露光装置。

【請求項3】 所望のパターンが形成されたマスクおよび光学素子からなり、該マスクにX線を照射して前記パターンをウエハ上に投影するX線光学系と、

該X線光学系を真空空間中に保持する真空容器とを有するX線露光装置において、

前記光学素子およびマスクの表面の少なくとも1つの面を加熱する加熱手段を有することを特徴とするX線露光装置。

【請求項4】 所望のパターンが形成されたマスクおよび光学素子からなり、該マスクにX線を照射して前記パターンをウエハ上に投影するX線光学系と、

該X線光学系を真空空間中に保持する真空容器とを有するX線露光装置において、

前記光学素子およびマスクの表面の少なくとも1つの面に炭素を付着し難くする処理が施してあることを特徴とするX線露光装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、X線リソグラフィー等に使用するX線露光装置に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、半導体集積回路素子の微細化に伴い、光の回折限界によって制限される光学系の解像力を向上させるために、従来の紫外線に代わりこれより波長の短い軟X線（以下、単にX線と略す）を用いた投影リソグラフィー（X線リソグラフィー）技術が開発されている。この技術に使用されるX線露光装置は、X線源、所望のパターンが形成されたマスク、前記X線源から出射したX線をマスクに照射するための照明光学系、マスクを反射または透過したX線をウエハ上に照射するための結像光学系（縮小投影光学系）、ウエハを支持するウエハステージ、およびこれら各構成要素を収納してX線の光路を真空中に維持する真空容器によって構成されて

いた。

【0003】 X線源としては、放射光（Synchrotron Radiation）またはレーザープラズマX線源が使用される。照明光学系は、斜入射ミラー、多層膜ミラー、分光フィルタ等の光学素子によって構成され、前記X線源を出射したX線から所望の波長を有するX線を取り出して前記マスク上に照射する。マスクには、透過型マスクと反射型マスクがあり、透過型マスクはX線をよく透過する物質からなる薄いメンブレン（SIN）とこのメンブレン上に形成されたX線を吸収する物質（例えば、Au）とで所望のパターンが形成されている。これに対して反射型マスクは、X線を反射する多層膜とこの膜上に形成された反射率の低い部分とで所望のパターンが形成されている。前記照明光学系によってマスク上に照射されたX線は、透過型マスクの場合は該マスクを透過した後、また反射型マスクの場合は該マスクを反射した後、複数の多層膜ミラー等で構成された縮小投影光学系に入射する。そして、この縮小投影光学系によって前記X線がウエハ上に照射されることで、前記マスクに形成されたパターンがウエハ上に結像する。これにより、ウエハ表面に塗布されたフォトリソストに前記マスクのパターンが縮小されて転写される。

【0004】 ところで、X線は大気中ではこの大気中の成分（特に酸素）によって吸収されて減衰するため、その光路は全て所定の真空度に保つ必要がある。X線露光装置におけるX線源からウエハまでの距離は通常数m程度となるため、この間をX線が吸収されずに進行するためには真空容器内を 10^{-4} Torr程度の真空度に維持する必要がある。そのため、X線露光装置では真空ポンプ等の排気手段を用いて、前記真空容器内が所望の真空度（約 10^{-4} Torr）以上となるようにこの容器内を排気していた。ただし、ウエハに塗布されたレジストからはガスが放出されるため、このガスの圧力の影響により 10^{-10} Torr程度の高真空に維持することは困難であった。そこで、放射光のような高真空（圧力 10^{-10} Torr程度）を要するX線源を用いた際は、例えば、X線源部とウエハが設置される縮小投影光学系の周囲との間に差動排気系や真空分離フィルタ等を設け、これによりX線源部とは別に、縮小投影光学系周囲の真空度を適切な値（例えば、 10^{-8} ～ 10^{-7} Torr）に設定していた。また、レーザープラズマX線源のような高真空を必要としないX線源を用いた際は、X線源部を含めた真空容器内全体の真空度を 10^{-4} Torr程度に設定していた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 前述のように、従来のX線露光装置においては、ウエハが設置される部分の真空度は、放射光の場合は 10^{-8} ～ 10^{-7} Torr、レーザープラズマX線源の場合は 10^{-4} Torr程度に設定されていた。しかし、この程度の真空度においてもウエハ上に塗布されたレジストからはガスが放出されていた。このガスの主成

分はレジストの溶媒である有機化合物であり、この有機化合物が露光装置の光学素子やマスクの表面に付着（吸着）してこの付着部分にX線が照射されると、X線のエネルギーによって前記有機化合物が分解して炭素が析出されていた。そのため、露光を行うと前記照明光学系や縮小投影光学系を構成する多層膜ミラーやマスク等の光学素子およびマスクの表面に炭素が析出するという現象が生じていた。

【0006】多層膜ミラーの表面に炭素が析出すると、該ミラーの反射率が低下してしまう。反射率の低下の度合いは析出した炭素の膜厚に依存するため、露光によりX線が照射される度にミラー表面に析出される炭素の量（膜厚）は増加し、それとともに反射率は徐々に低下していく。その結果、ウエハに到達するX線の強度が低下するようになり、露光に必要なX線強度を得るために露光時間を長くする必要が生じる。そのため、X線露光装置の効率（スループット）が低下するという問題が生じていた。また、露光の度にレジストに照射されるX線のドーズ量（単位面積当たりのX線の強度）が変化してしまうため、レジスト上に露光されたマスクのパターンの再現性が低下するという問題もあった。

【0007】透過型マスクに炭素が析出するとメンブレン部分の透過率が低下する。また、反射型マスクに炭素が析出するとX線を反射すべき部分の反射率が低下する。いずれの場合においても、マスクを経た後ウエハに到達するX線の強度は低下するため、該マスクのパターンのコントラストが悪化するという問題が生じる。このことは、レジストに転写されるパターンの像を著しく劣化させる原因となる。

【0008】これらの問題を解決する方法として、露光中に 10^{-4} Torr程度の酸素（ O_2 ）ガスを前記光学素子に吹き付ける方法が提案された（J. Vac. Sci. Technol. B9, 1991, p3193）。この方法によると、炭素の析出量を従来の10分の1程度に抑えることができるが、露光中にこのような高い圧力の酸素ガスを真空容器内に導入すると、このガスによって吸収されるX線の割合が大きくなる。そのため、この方法を用いてもウエハに到達するX線の強度が低下してしまい、露光装置のスループットの大幅な低下を招いてしまう。露光中は酸素ガスの導入を止め、露光をしていない時に酸素ガスを吹き付けることも考えられるが、既に光学素子の表面に析出した炭素に酸素ガスを吹き付けてもこの炭素を取り除くことはできなかった。

【0009】本発明は、このような問題を解決することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記目的のために、請求項1記載の発明（以下、第1発明という）では、所望のパターンが形成されたマスクおよび光学素子からなり、該マスクにX線を照射して前記パターンをウエハ上に投

影するX線光学系と、該X線光学系を真空空間中に保持する真空容器とを有するX線露光装置において、前記光学素子およびマスクの表面の少なくとも1つの面に酸素のイオンビームを照射する手段を設けた。

【0011】また、請求項2記載の発明（以下、第2発明という）では、所望のパターンが形成されたマスクおよび光学素子からなり、該マスクにX線を照射して前記パターンをウエハ上に投影するX線光学系と、該X線光学系を真空空間中に保持する真空容器とを有するX線露光装置において、前記光学素子およびマスクの表面の少なくとも1つの面にオゾン照射する手段を設けた。

【0012】さらに、請求項3記載の発明（以下、第3発明という）では、所望のパターンが形成されたマスクおよび光学素子を有し該マスクにX線を照射して前記パターンをウエハ上に投影するX線光学系と、該X線光学系を真空空間中に保持する真空容器からなるX線露光装置において、前記X線光学系を構成する少なくとも一つの光学素子表面およびマスク表面を加熱する加熱手段を設けた。

【0013】さらにまた、請求項4記載の発明（以下、第4発明という）では、所望のパターンが形成されたマスクおよび光学素子からなり、該マスクにX線を照射して前記パターンをウエハ上に投影するX線光学系と、該X線光学系を真空空間中に保持する真空容器とを有するX線露光装置において、前記光学素子およびマスクの表面の少なくとも1つの面に炭素を付着し離くする処理を施すようにした。

【0014】

【作用】光学素子やマスクの表面に付着（吸着）した有機化合物は照射されたX線のエネルギーによって分解され、これにより原子状の炭素が析出する。この原子状の炭素は、酸素と反応するとCO等の炭酸ガスとなって気化するので、前記素子表面から除去される。しかし、酸素ガス（ O_2 ）は比較的安定しているため炭素と反応し難く、炭酸ガスを形成させるには大量に供給する必要がある。また、既に析出してしまった炭素とは反応しないので、露光中に真空容器内に導入しなければ炭素の付着を防止できない。

【0015】これに対し、前記第1および第2発明で用いる酸素イオンビーム（ O^+ ）や酸素のラジカル的一种であるオゾンガス（ O_3 ）は、非常に活性で炭素との反応性が高く、既に析出した炭素を除去することも可能である。そのため、これら酸素イオンビームやオゾンガスを光学素子やマスクの表面に照射すれば、少ない照射量（圧力が 10^{-5} ～ 10^{-4} Torr程度）で効率的に炭素の析出を防止することが可能である。その結果、これらのビームおよびガスを真空容器内に導入しても、X線が吸収されることで生じるX線強度の低下の割合を問題とならない程度に抑えることができる。

【0016】ところで、物体表面への分子の吸着の凝縮

係数あるいは付着確率は、一般に、温度が高いほど低くなる。物体表面に付着（吸着）した分子の平均滞在時間 τ は、物体表面の温度を T 、表面から脱離するための活性化エネルギーを E_d 、ボルツマン定数を k とすると、下式のように表すことができる。

【0017】

【数1】

$$\tau = \tau_0 \exp(E_d/kT)$$

【0018】従って、物体表面の温度 T が高いほど、付着した分子の平均滞在時間 τ は小さくなり、この分子は短い時間で表面から蒸発してしまう。そこで、前記第3発明においては、光学素子やマスクの表面を予め加熱しておくことで、レジストから放出されたガスの主成分である有機化合物の付着を防止するようにした。これにより、光学素子やマスク表面への化合物の付着を大幅に低減でき、炭素の析出も防ぐことができる。この場合、光学素子やマスクの加熱温度が高いほど、有機化合物の付着防止効果も高くなるが、実施に際しては光学素子やマスクの耐熱性を考慮してその温度を設定する。例えば、窒化珪素（SiN）等のメンブレンとこの上に成膜したタンタル（Ta）やタングステン（W）等の高融点金属のX線吸収体とで透過型マスクのパターンを形成した場合、このマスクは1000℃近くまで加熱することが可能である。多層膜を使用した反射型マスクや多層膜ミラーでは、多層膜を構成する材料によって耐熱温度が異なる。比較的耐熱性の低いMoとSiの組み合わせの多層膜を用いた場合、加熱温度は200℃程度に制限されるが、MoとCを組み合わせた多層膜を用いた場合には500℃程度まで加熱することができる。

【0019】前記第4発明では、光学素子やマスクの表面に光学素子の表面自由エネルギーを低くするような表面処理を施しているため、炭素の析出を防止することができる。例えば、光学素子やマスクの表面にフッ素系プラスチックの薄い被膜を形成すると、素子やマスクの表面自由エネルギーが低くなり他の物質が付着し難くなる。その結果、有機化合物の付着あるいはこの化合物が分解して生成された炭素の付着を防止することができる。前記フッ素系プラスチックとしては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロトリフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリフッ化ビニル、テフロン（テトラフルオロエチレンとフェキサフルオロプロピレンとの共重合体）などを使用できる。これらフッ素系プラスチックは、真空蒸着により形成することができる。フッ素系プラスチックの被覆の厚さは数10～数100Å程度でよい。

【0020】上記第1～第4発明のいずれか1つ、またはそのうちの幾つかを組み合わせることにより、露光装置の光学系を構成する光学素子やマスクの表面への炭素の析出を効果的に防止することができる。なお、このような処置は必ずしも露光装置を構成する光学系の全ての

光学素子に施す必要はない。通常は、単位面積あたりに照射されるX線強度が特に大きい光学素子、即ち光学系の上流側（光源に近い側）の光学素子および光束が細く絞られて入射するミラーに対してのみに行えば、十分な効果を得ることができる。

【0021】

【実施例1】図1は、前記第1発明の一実施例を示す概略構成図であり、反射型マスクを用いた縮小投影型のX線露光装置の主要部を示している。本実施例のX線露光装置は、X線源を出射したX線から所定の波長（本実施例では130Å付近）のX線だけを選択する照明光学系（図示せず）、反射型マスク2、縮小投影露光系（結像光学系）を構成するシュバルツシルドミラー12、ウエハ5を載置するためのウエハステージ（図示せず）およびこれら各構成要件を収納する真空容器7とで構成されている。真空容器7には、X線の経路を所定の真空度に維持するためにイオンポンプ等の排気手段（図示せず）が設けられている。

【0022】前記縮小投影光学系として用いたシュバルツシルドミラー12は、鏡筒9とその内部に設置された凸面鏡4と凹面鏡3の2枚のミラーとで構成されている。これら各ミラーの反射面には、それぞれ多層膜が凸面状または凹面状に形成されている。凸面鏡4と凹面鏡3で使用した多層膜および反射型マスク2の反射部として設けた多層膜には、Mo/Siの組み合わせの多層膜を用いた。

【0023】このような構成のX線露光装置において、X線源から出射したX線6は、照明光学系を通過することで130Å付近の波長が選択されて反射型マスク2に入射する。マスク2で反射した光線6は、シュバルツシルドミラー12を構成する凸面鏡4と凹面鏡3でそれぞれ1回ずつ反射した後、PMMAレジストを塗布したウエハ5上にマスク2に形成されたパターンの縮小像を結像させる。なお、シュバルツシルドミラー12を通過するX線6が凸面鏡4に遮られないように、このシュバルツシルドミラー12はX線6の入射方向に対して少し傾いた状態で配置してある。

【0024】本実施例のX線露光装置は、また、その光学系を構成する光学素子の一部である反射型マスク2とシュバルツシルドミラー12の凸面鏡4に酸素イオンビーム61を照射できるように構成してある。そして、そのための手段として、イオン源1、流量計8、ガス供給管13およびガス供給源14とを備えている。イオン源1aは、反射型マスク2の表面部にイオンビームを照射するもので、真空容器7内部の密閉状態を維持できるように容器7の壁面にフランジを介して設置されている。イオン源1bは、凸面鏡4の表面部にイオンビームを照射するもので、シュバルツシルドミラー12の鏡筒9に設けられた開口9aに取り付けられている。なお、両イオン源1a、1bの設置に際しては、X線6を遮ること

がないようにその取付位置を適宜設定しておく。イオン源1としては、イオンビームを得る際に一般的に用いられるカウフマン型のイオン銃を用いたが、ECR型等の他のイオン銃を使用してもよい。これらのイオン銃は、気体（本実施例においては酸素ガス）をイオン化してこのイオンを電場、磁場等により加速することで、所望の方向にビーム状のイオンを照射できるように構成されている。各イオン源1a、1bには、ガス供給源14から供給された酸素ガス（ O_2 ）が、ガス供給管13を通してそれぞれ流量計8a、8bを介して導入される。イオン源1a、1bから射出する酸素イオンビーム（ O^+ ）61の量はイオン源に導入されるガス圧力によって決まるので、流量計8を制御することで所定量の酸素イオンビーム61が反射型マスク2と凸面鏡4に照射される。また、酸素イオンビーム61の加速電圧は、前記カウフマン型イオン銃に設けられたイオンを引き出すための（グリッド）電極に与える電圧を制御することで調整できる。この加速電圧は、照射したイオンが光学素子やマスクに影響を与えない程度（数100eV以下、好ましくは数10eV以下）に設定することが望ましい。なお、本実施例では凹面鏡3にはイオンビームを照射していない。この理由は、凹面鏡3に入射するX線6は既に多層膜で2回（反射型マスク2と凸面鏡4）反射してある程度減衰しているため強度が低下していること、および凹面鏡3がX線6の光束が広がる部分に設置されているため単位面積当たりのX線強度が低いこと、により炭素の析出が他の光学素子（反射型マスク2と凸面鏡4等）に比べてそれ程顕著でないことによる。

【0025】本実施例のX線露光装置において、各イオン源1a、1bに流量計8a、8bを介して2sccmの酸素ガスを導入し、前記イオン源1の駆動電源によって500V、10mAの酸素イオンビーム61を引き出して、それぞれ反射型マスク2および凸面鏡4の表面に酸素イオンビーム61を照射した。これにより、真空容器7内には前記酸素イオンとイオン化しなかった酸素ガスが導入された。この時の真空容器7内の圧力は、約 5×10^{-4} Torrであった。

【0026】このような環境の下で、レジストを塗布したウエハ5を前記ウエハステージに載置してX線による露光を行い、ウエハ5（レジスト）に到達したX線のドーズ量（単位面積当たりのX線強度）を測定した。その結果、酸素イオンビームを照射しないで 2×10^{-4} Torrの圧力の真空中で露光した場合と同じ露光時間で、露光に必要な適正なドーズ量が得られ、酸素イオンおよびイオン化しなかった酸素によるX線の吸収は無視できる程度に小さかった。

【0027】また、反射型マスク2と凸面鏡4に酸素イオンビーム61を常時照射しながら、X線によるレジストへの露光を1000回行ったところ、最後まで同じ露光時間で適正なX線のドーズ量が得られ、レジストに到達す

るX線の強度の減少は認められなかった。比較のために、酸素イオンビームを照射せずにレジストの露光を行ったところ、十数回の露光を行うと同じ露光時間では適正なドーズ量が得られなくなった。そして、50回露光した後では適正なドーズ量を得るために露光時間を露光開始時の2倍程度にまで延ばす必要が生じた。また、露光されたパターンの解像力も低下した。この状態で、X線は照射せずに、イオン源1により酸素イオンビーム61だけを反射型マスク2と凸面鏡4に10分間照射した。そして、再びX線を照射してレジストの露光を行ったところ、最初の露光時間で適正なドーズ量が得られるようになった。また、レジストの解像力も始めの状態まで回復した。この結果から、酸素イオンビームの照射によって、光学素子（反射型マスク2および凸面鏡4）の表面に析出した炭素が除去されて元の状態に回復したことが分かる。

【0028】

【実施例2】図2は、前記第1発明の他の実施例を示す概略構成図であり、透過型マスクを用いた縮小投影型のX線露光装置の主要部を示している。図2において、図1と同一機能を有する構成要件については同一符号を付してその説明を適宜省略する。

【0029】本実施例のX線露光装置は、実施例1のX線露光装置における反射型マスクの代わりに透過型マスクを用いた構成となっている。透過型マスク22を透過した光線6は、シュバルツシルドミラー12を構成する凸面鏡4と凹面鏡3でそれぞれ1回ずつ反射した後、PMAレジストを塗布したウエハ5上にマスク22に形成されたパターンの縮小像を結像させる。

【0030】本実施例のX線露光装置では、透過型マスク22とシュバルツシルドミラー12の凸面鏡4に酸素イオンビーム62を照射できるように構成してある。そして、そのための手段として、イオン源1、流量計8、ガス供給管13およびガス供給源14とを備えている。イオン源1aは、透過型マスク22の表面部にイオンビームを照射するもので、真空容器7内部の密閉状態を維持できるように容器7の壁面にフランジを介して設置されている。イオン源1bは、凸面鏡4の表面部にイオンビームを照射するもので、シュバルツシルドミラー12の鏡筒9に設けられた開口9aに取り付けられている。なお、両イオン源1a、1bの設置に際しては、X線6を遮ることがないようにその取付位置を適宜設定しておく。また、本実施例においても実施例1と同様の理由により、凹面鏡3にはイオンビームを照射していない。

【0031】本実施例のX線露光装置において、各イオン源21a、21bに流量計8a、8bを介して2sccmの酸素ガスを導入し、イオン源21の駆動電源によって200V、10mAの酸素イオンビーム62を引き出して、それぞれ透過型マスク22および凸面鏡4の表面に酸素イオンビーム62を照射した。これにより、真空容器7内

には前記酸素イオンとイオン化しなかった酸素ガスが導入された。この時の真空容器7内の圧力は、約 5×10^{-5} Torrであった。

【0032】このような環境の下で、レジストを塗布したウエハ5を前記ウエハステージに載置してX線による露光を行い、ウエハ5（レジスト）に到達したX線のドーズ量（単位面積当たりのX線強度）を測定した。その結果、酸素イオンビームを照射しないで 2×10^{-4} Torrの圧力の真空中で露光した場合と同じ露光時間で、露光に必要な適正なドーズ量が得られ、酸素イオンおよびイオン化しなかった酸素によるX線の吸収は無視できる程度に小さかった。

【0033】また、透過型マスク22と凸面鏡4に酸素イオンビーム62を常時照射しながら、X線によるレジストへの露光を1000回行ったところ、最後まで同じ露光時間で適正なX線のドーズ量が得られ、レジストに到達するX線の強度の減少は認められなかった。比較のために、酸素イオンビームを照射せずにレジストの露光を行ったところ、十数回の露光を行うと同じ露光時間では適正なドーズ量が得られなくなった。そして、50回露光した後では適正なドーズ量を得るために露光時間を露光開始時の2倍程度にまで延ばす必要が生じた。また、露光されたパターンの解像力も低下した。この状態で、X線は照射せずに、イオン源1により酸素イオンビーム62だけを透過型マスク22と凸面鏡4に10分間照射した。そして、再びX線を照射してレジストの露光を行ったところ、最初の露光時間で適正なドーズ量が得られるようになった。また、レジストの解像力も始めの状態まで回復した。この結果から、酸素イオンビームの照射によって、光学素子（透過型マスク22および凸面鏡4）の表面に析出した炭素が除去されて元の状態に回復したことが分かる。

【0034】

【実施例3】図3は、前記第2発明の一実施例を示す概略構成図である。図3において、図1と同一機能を有する構成要件については同一符号を付してその説明を適宜省略する。本実施例のX線露光装置は、実施例1で用いた酸素イオンビームの代わりにオゾンガス（ O_3 ）を用い、このオゾンガスを反射型マスク2とシュバルツシルドミラー12の凸面鏡4および凹面鏡3とに吹き付けるように構成したものである。そして、そのための手段として、オゾン発生装置10、ノズル11、流量計8、ガス供給管13およびガス供給源14とを備えている。オゾン発生装置10は、ガス供給源14から供給された酸素ガスから高周波放電、直流放電または紫外線による光解離等の方法によってオゾンガスを生成する。生成されたオゾンガスは、ガス供給管13を通り各流量計8a、8b、8cを介してそれぞれノズル11a、11b、11cから反射型マスク2、凸面鏡4および凹面鏡3に向けて吹き付けられる。

【0035】反射型マスク2にオゾンガスを吹き付ける第1のノズル11aは、真空容器7内部の密閉状態を維持できるように容器7壁面にフランジ（図示せず）を介して設置されている。また、シュバルツシルドミラー12の凸面鏡4および凹面鏡3にオゾンガスを吹き付ける第2、第3のノズル11b、11cは、シュバルツシルドミラー12の鏡筒9に設けられた開口にそれぞれ取り付けられている。各ノズル11から真空容器7内に導入されるオゾンガスの圧力は、それぞれのノズル11に対応して設けられた流量計8を調整することで制御できる。なお、各ノズル11の設置に際しては、X線を遮ることがないようにその取付位置を適宜設定しておく。

【0036】以上のような構成のX線露光装置において、ノズル11a、11b、11cからそれぞれ2 sccmのオゾンガス63を反射型マスク2、シュバルツシルドミラー12の凸面鏡4および凹面鏡3に吹き付けた。この時の真空容器7内の圧力は、約 6×10^{-4} Torrであった。このような環境の下で、レジストを塗布したウエハ5を前記ウエハステージに載置してX線による露光を行い、ウエハ5（レジスト）に到達したX線のドーズ量（単位面積当たりのX線強度）を測定した。その結果、オゾンガスを吹き付けずに 2×10^{-4} Torrの圧力の真空中で露光した場合と同じ露光時間で、露光に必要な適正なドーズ量が得られ、オゾンガス63およびオゾン発生装置10で解離しなかった酸素によるX線の吸収は無視できる程度に小さかった。

【0037】また、反射型マスク2、凸面鏡4および凹面鏡3にオゾンガス63を常時照射しながら、X線によるレジストへの露光を1000回行ったところ、最後まで同じ露光時間で適正なX線のドーズ量が得られ、レジストに到達するX線の強度の減少は認められなかった。比較のために、オゾンガスを吹き付けずにレジストの露光を行ったところ、十数回の露光を行うと同じ露光時間では適正なドーズ量が得られなくなった。そして、50回露光した後では適正なドーズ量を得るために露光時間を露光開始時の2倍程度にまで延ばす必要が生じた。また、露光されたパターンの解像力も低下した。この状態で、X線は照射せずに、オゾンガス63だけを反射型マスク2、凸面鏡4および凹面鏡3に10分間吹き付けた。そして、再びX線を照射してレジストの露光を行ったところ、最初の露光時間で適正なドーズ量が得られるようになった。また、レジストの解像力も始めの状態まで回復した。この結果から、オゾンガスの吹き付けることで、光学素子（反射型マスク2、凹面鏡3および凸面鏡4）の表面に析出した炭素が除去されて元の状態に回復したことが分かる。

【0038】

【実施例4】図4は、前記第3発明の一実施例を示す概略構成図である。図4において、図1と同一機能を有する構成要件については同一符号を付してその説明を適宜

省略する。本実施例のX線露光装置は、前記縮小投影光学系として用いたシュバルツシルドミラー12を構成する凸面鏡44と凹面鏡43に設けられた多層膜、および反射型マスク42の反射部として設けた多層膜として、Mo/Cの組み合わせの多層膜を用いている。また、反射型マスク42と凸面鏡44を加熱する加熱手段として、赤外線ランプと該ランプから出射した赤外線を反射型マスク42または凸面鏡44に向けて反射する反射板からなる赤外線ヒーター31を備えている。凸面鏡44を加熱する赤外線ヒーター31bは、シュバルツシルドミラー12の鏡筒9に設けられた開口9aを通して赤外線64が凸面鏡44の表面に照射されるように設置されている。反射型マスク42と凸面鏡44には熱電対(図示せず)が取り付けられてそれぞれの温度を検出することができ、所望の温度となるように加熱することができる。なお、これら赤外線ヒーター31および熱電対等の設置に際しては、X線6を遮ることがないようにその取付位置を適宜設定しておく。また、本実施例においても実施例1と同様の理由により、凹面鏡43を加熱する手段は設けていない。

【0039】以上のような構成のX線露光装置において、赤外線ヒーター3により反射型マスク42と凸面鏡44とに赤外線64を照射して両者共に約500℃となるように加熱しながら、X線によるレジストへの露光を1000回行った。その結果、1000回露光した後では、適正な露光に必要なX線のドーズ量を得るために必要な露光時間が1回目の露光の時よりも約5%長くなったが、解像力の変化は認められなかった。これに対して、反射型マスク42および凸面鏡44を加熱をしないでレジストの露光を行ったところ、十数回の露光を行った後では1回目と同じ露光時間では適正なドーズ量が得られなくなり、50回露光した後では適正なドーズ量を得るために必要な露光時間は1回目のほぼ2倍となった。また、パターンの解像力も低下した。

【0040】なお、加熱手段は赤外線ランプからなる赤外線ヒーター31に限定されるものではなく、他の加熱手段を用いても同様の効果を得ることができる。

【0041】

【実施例5】図5は、前記第4発明のX線露光装置に設置される、表面に炭素を付着し難くする処理が施してある光学素子またはマスクの部分断面図である。このような光学素子またはマスクは、例えば、図1の装置における凹面鏡3、凸面鏡4および反射型マスク2として用いるもので、ガラスまたはSiC等のセラミクスからなる基板43と、この基板43上に形成された数10~数100層の多層膜42(図では層数を省略してある)と、多層膜42上に形成されたPTFE(ポリテトラフルオロエチレン)層41とで構成されている。なお、反射型マスクとして使用する場合は、多層膜42上にタンタルから成る吸収体を所望のパターン形状に形成してお

き、その後多層膜42および吸収体上にPTFE層41を形成した。この場合、前記吸収帯とPTFE層41との上下関係は特に限定する必要はないが、パターンを形成する前記吸収体と多層膜42間の密着性を増すためにはPTFE層41を最上面とした方が好ましい。PTFE層41は、フッ素系プラスチックの一種で、これを素子またはマスク上に形成されることで該素子またはマスクの表面自由エネルギーを低くすることができる。

【0042】これらPTFE層41が形成された光学素子およびマスクを、X線光学系を構成するシュバルツシルドミラーの凹面鏡と凸面鏡および反射型マスクとして設置し、X線によるレジストへの露光を1000回行った。その結果、1000回露光した後では、適正な露光に必要なX線のドーズ量を得るために必要な露光時間が1回目の露光の時よりも約5%長くなったが、解像力の変化は認められなかった。これに対して、PTFE層を設けていない凹面鏡、凸面鏡および反射型マスクを用いた他は同様の条件を設定してレジストの露光を行ったところ、十数回の露光を行った後では1回目と同じ露光時間では適正なドーズ量が得られなくなった。そして、50回露光した後では適正なドーズ量を得るために必要な露光時間は1回目のほぼ2倍となった。また、パターンの解像力も低下した。

【0043】なお、本実施例では炭素の付着を防止する表面処理として光学素子およびマスクの表面にPTFE層を形成した。しかし、表面処理はこれに限定されるものではなく、他の有効な処理を施しても良い。

【0044】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、X線露光装置を構成する光学素子やマスク表面に炭素被膜が析出するのを防止することができる。そのため、光学素子として用いる多層膜ミラーの反射率の低下やマスクのコントラストの低下を防ぐことが可能となる。その結果、X線露光装置において長期間にわたる高いスループットと高解像力を維持することが可能となる。

【0045】また、酸素イオンビームまたはオゾン吹き付けの場合(請求項1および2)では、炭素被膜の析出を防止するだけでなく、既に析出した炭素被膜を除去することも可能である。さらに、オゾンを吹き付けるように構成した場合は、露光装置における真空容器内には細いノズルを取り付けるだけで済み、該装置を構成する際に設計の自由度が増すという利点がある。

【0046】なお、各実施例では縮小投影光学系に2枚の球面鏡からなるシュバルツシルドミラーを用いた場合について説明したが、さらに球面鏡の枚数の多い光学系または非球面鏡を用いた光学系に対しても本発明は有効に機能するものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】は、請求項1記載の発明の一実施例を示す概略構成図であり、反射型マスクを用いた縮小投影型のX線

露光装置の主要部を示している。

【図2】は、請求項1記載の発明の一実施例を示す概略構成図であり、透過型マスクを用いた縮小投影型のX線露光装置の主要部を示している。

【図3】は、請求項2記載の発明の一実施例を示す概略構成図であり、反射型マスクを用いた縮小投影型のX線露光装置の主要部を示している。

【図4】は、請求項3記載の発明の一実施例を示す概略構成図であり、反射型マスクを用いた縮小投影型のX線露光装置の主要部を示している。

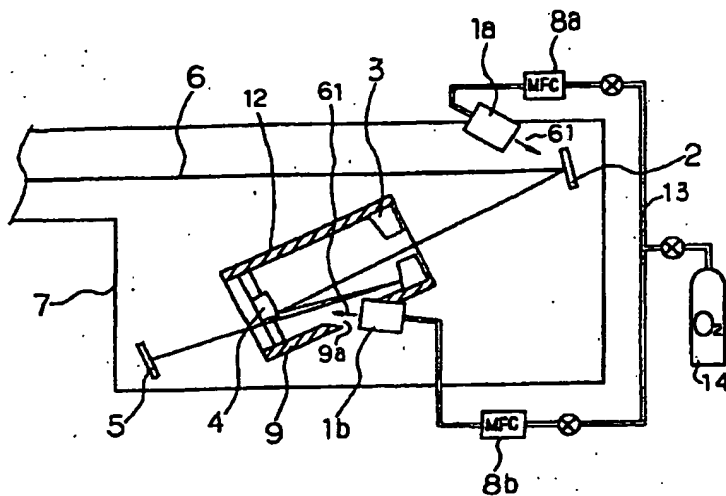
【図5】は、請求項4記載のX線露光装置に設置される、表面に炭素を付着し難くする処理が施してある光学素子またはマスクの部分的な概略断面図である。

【主要部分の符号の説明】

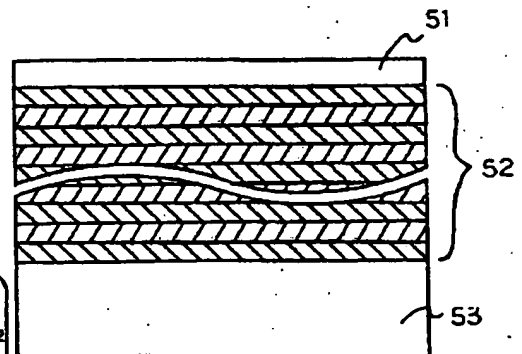
- 1 イオン源
- 2 反射型マスク
- 3 凹面鏡
- 4 凸面鏡

- 5 ウエハ
- 6 X線
- 7 真空容器
- 8 流量計
- 9 鏡筒
- 10 オゾン発生装置
- 11 ノズル
- 12 シュバルツシルドミラー
- 14 ガス供給源
- 22 透過型マスク
- 31 赤外線ヒーター
- 51 PTFE層
- 52 多層膜
- 53 基板
- 61 酸素イオンビーム
- 63 オゾンガス
- 64 赤外線

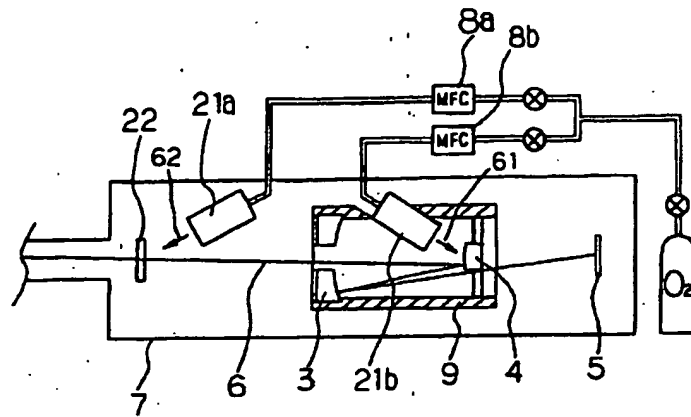
【図1】



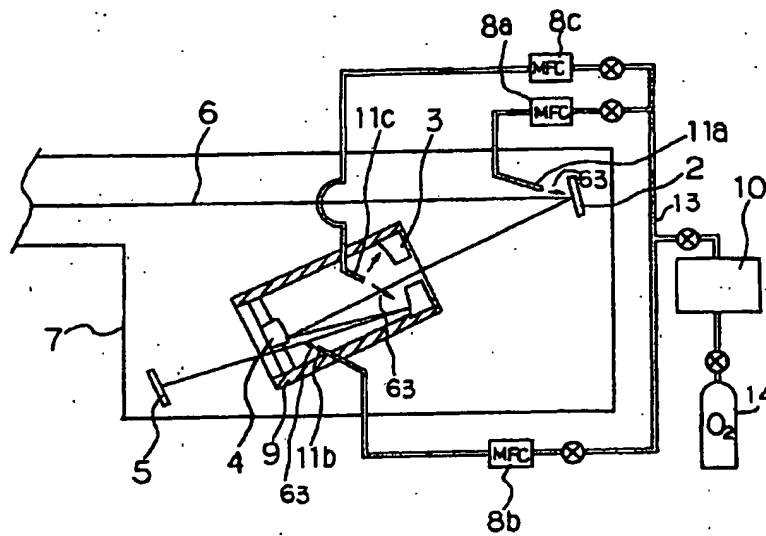
【図5】



【図2】



【図3】



【図4】

